Beiträge zur Kenntnis der ω-Derivate des o-Toluchinolins.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

PAUL NOETHER

AUS

MANNHEIM.

Freiburg i. Br.

Speyer & Kaerner

Universitätsbuchhandlung.

1910.

Prodekan:
Geh. Rat Prof. Dr. Lüroth.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Dem Gedächtnis seiner Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543125_0007

Der o-Chinolinaldehyd ist zuerst von Howitz[1] aus dem ω-Jod-o-Toluchinolin durch Kochen mit starker Salpetersäure erhalten und später von Howitz und Schwenk[2] in seinen Eigenschaften und Derivaten näher untersucht worden. Mir wurde zunächst die Aufgabe zuteil, ein Nitroderivat dieses Aldehyds darzustellen und dieses eventuell in die entsprechende Amidoverbindung zu verwandeln. Leider erwies sich der o-Chinolinaldehyd der direkten Nitrierung absolut unzugänglich; wenigstens waren alle meine Bemühungen, eine Nitrogruppe auf direktem Wege einzuführen, vergeblich. Es schien aber vielleicht möglich, auf einem Umwege zum Ziele zu gelangen, indem ich zuerst das Brom-o-Toluchinolin nitrierte und dieses dann über das Jodid oder über den Alkohol in den Aldehyd zu verwandeln suchte.

Bei Gelegenheit der Untersuchung über das schon von Volger seinerzeit dargestellte vermeintliche Nitro-Brom-o-Toluchinolin ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß Volger[3] wie auch W. Müller[4] und W. Lang[5] gar nicht das Brom-o-Toluchinolin, sondern immer die entsprechende Chlorverbindung in Händen hatten.

---

[1] B. B. 35, 1273 (1902).
[2] B. B. 38, 1280 (1905).
[3] F. Volger, Inaug.-Dissert. Freiburg 1896.
[4] W. Müller, Inaug.-Dissert. Freiburg 1897.
[5] W. Lang, Inaug.-Dissert. Freiburg 1898.

Es fiel mir nun die Aufgabe zu, das bisher noch gar nicht isolierte ω-Brom-o-Toluchinolin und das als Nebenprodukt auftretende Dibrom-o-Toluchinolin in reinem Zustande zu gewinnen und zu untersuchen. Es ist mir dies auch gelungen, und ich konnte feststellen, daß das in der Seitenkette sitzende Brom in den genannten Verbindungen durch wässerige Salzsäure außerordentlich leicht gegen Chlor ausgetauscht werden kann.

Da sowohl Volger als auch Müller und Lang bei der Darstellung des sogenannten Bromprodukts die durch Erhitzen des Toluchinolin-Hydrobromat-Bibromids im Ölbade erhaltene feste Reaktionsmasse mit Salzsäure in der Wärme aufgenommen hatten, so ist es erklärlich, daß sie schließlich fast reines ω-Chlor-o-Toluchinolin erhielten.

Sowohl das ω-Chlor- als auch das ω-Brom-o-Methylchinolin lassen sich leicht in der ana-Stellung nitrieren. Durch Umsetzung des Chlorderivats mit den Kaliumsalzen organischer Säuren konnte ich die Ester des Nitro-Chinobenzylalkohols erhalten. Eine Umsetzung des Nitro-Chlor-o-Toluchinolins mit Jodmethyl im Rohr zu der entsprechenden Jodverbindung gelang nicht, dagegen ließ sich eine solche in alkoholischer Lösung mit Jodkalium erreichen.

Meine Hoffnung, aus dem so gewonnenen Nitro-o-Chinobenzyljodid durch Oxydation mit starker Salpetersäure den Nitro-o-Chinolinaldehyd darzustellen, bestätigte sich leider nicht. Während Howitz[1] aus dem einfachen Chinobenzyljodid mit Salpetersäure glatt und in sehr guter Ausbeute den o-Chinolinaldehyd erhielt, konnte ich aus dem entsprechenden Nitroderivat stets nur den Nitro-Chinobenzylalkohol erhalten, der sich gegen Salpetersäure, selbst gegen ganz konzentrierte, außerordentlich beständig zeigte.

---

[1] B. B. 35, 1273 (1902).

Ich konnte diesen Nitro-o-Chinobenzylalkohol auch noch nach einer anderen Methode, nämlich durch Verseifung des Nitro-ω-Chlor-o-Toluchinolins mit Schlemmkreide und Wasser darstellen und konnte aufs bestimmteste das Vorhandensein der alkoholischen Hydroxylgruppe nachweisen.

Im weiteren Verlauf meiner Arbeit vermochte ich noch festzustellen, daß der von W. Lang[1] durch Verseifung des Chlor-o-Toluchinolins mit alkoholischem Kali erhaltene und als o-Chinobenzylalkohol beschriebene Stoff nicht der Alkohol, sondern der Äthyläther des betreffenden Alkohols ist. Er ist identisch mit der von W. Müller[2] aus dem Chlor-o-Toluchinolin durch Umsetzung mit Natriumalkoholat erhaltenen Verbindung.

Auch dieser Äthyläther kann direkt nitriert werden, die entstandene Nitroverbindung zeigt aber gegen konzentrierte Salpetersäure, selbst beim Kochen, große Beständigkeit.

Durch Oxydation mit Chromsäure in verdünnter schwefelsaurer Lösung konnte ich sowohl aus dem Nitro-Chinobenzylalkohol, als auch aus dem Nitro-o-Chinobenzyläthyläther die nämliche, bis dahin noch unbekannte Nitro-Chinolinkarbonsäure erhalten. Es gelang mir auch, die ana-Stellung der Nitrogruppe, die von vornherein als wahrscheinlich anzunehmen war, bestimmt nachzuweisen.

---

[1] W. Lang, Inaug. Dissert. Freiburg 1898.

[2] W. Müller, Inaug.-Dissert. Freiburg 1897.

Versuche zur Darstellung eines Nitro-o-Chinolinaldehyds.

Obgleich man erwarten sollte, daß der o-Chinolinaldehyd sich in der m-Stellung zur Aldehydgruppe, also in der p-Stellung zum Chinolinstickstoffatom sehr leicht würde nitrieren lassen, schlugen alle Versuche, die ich in dieser Hinsicht unternahm, fehl. Der Aldehyd zeigt sich gegenüber der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure äußerst beständig. Weder in der Kälte noch in der Wärme findet mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure eine Nitrierung statt; man erhält stets unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Auch bei Anwendung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure mit starker anhydridhaltiger Schwefelsäure läßt sich eine Nitrierung nicht bewirken.

Da also auf direktem Wege ein Nitrochinolinaldehyd nicht zu erhalten war, wurde versucht, das von Volger zuerst dargestellte ω-Brom-o-Toluchinolin zu nitrieren und dieses dann auf dem von Howitz[1] angegebenen Wege in den entsprechenden Aldehyd zu verwandeln. F. Volger[2] hatte schon die Nitrierung des o-Brommethylchinolins ausgeführt und dabei einen aus Alkohol in gelben Nadeln kristallisierenden, bei 97° schmelzenden Stoff erhalten, den er aber nicht

[1] B. B. 35, 1273 (1902).

[2] F. Volger, Inaug.-Dissert. Freiburg 1896.

weiter untersuchte und von dem er nur eine Brombestimmung angibt.

Da mir diese Verbindung als Ausgangsmaterial für meine folgenden Arbeiten dienen sollte, war ich genötigt, eine größere Menge davon herzustellen und suchte zunächst eine Methode zu finden, wie dieses Nitroprodukt am einfachsten und in guter Ausbeute zu erhalten wäre. Dabei ergab sich, daß die von Volger angegebene große Menge von Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie das Erwärmen auf 40° nicht nötig sind. Man trägt, am besten unter Eiskühlung, ein Teil des ω-Brom-o-Toluchinolins in ein Gemisch von fünf Gewichtsteilen Schwefelsäure mit fünf Teilen rauchender Salpetersäure ein, läßt etwa eine Stunde stehen und gießt dann in viel kaltes Wasser, wobei sich das gebildete Nitroprodukt sofort in dicken, gelben Flocken ausscheidet. Der von mir erhaltene Stoff ist mit dem von Volger dargestellten völlig identisch, und auch die davon ausgeführte Halogenbestimmung stimmte annähernd mit dem geforderten Werte.

Um so auffallender war das Resultat der von dieser Verbindung ausgeführten Elementaranalysen, die für Stickstoff für mehr als zwei, für Kohlenstoff sogar mehr als acht Prozent zu hohe Werte ergaben. Ich habe viele Analysen und zwar mit Material, das von verschiedenen Darstellungen herrührte, gemacht und immer Übereinstimmung der Analysenzahlen unter sich, dagegen die geschilderte große Abweichung von den theoretisch zu erwartenden Werten beobachtet. Somit war man zu der Annahme gezwungen, daß der vorliegende Stoff kein Nitro-Brom-o-Toluchinolin sein könne.

Bei der Halogenbestimmung war die fast weiße, an Chlorsilber erinnernde Färbung des gebildeten Halogensilbers aufgefallen, und man kam so zu der Vermutung, daß es sich hier gar nicht um eine

Brom-, sondern eventuell um eine Chlorverbindung handelt. Die fast weiße Farbe und die leichte Löslichkeit in Ammoniak ließ das gebildete Halogensilber als Chlorsilber erkennen. Auch bei der Verseifung des von Volger als Brom-Toluchinolin beschriebenen Stoffes mit alkoholischem Kali wurde das ausgeschiedene Salz als fast reines Chlorkalium nachgewiesen. Somit mußte die von mir dargestellte Verbindung als Nitro-ω-Chlor-o-Toluchinolin bezeichnet werden, und die gefundenen Analysenzahlen ließen sich damit ziemlich gut in Einklang bringen.

Analyse:

Stickstoffbestimmungen:

0,1634 g Sbst.: 17,9 ccm N (18°, 736 mm)
$C_{10}H_7N_2O_2Cl$. Mol.-Gew. 222,5.

Berechnet:	Gefunden:
12,59% N.	12,19% N.

0,1800 g Sbst.: 19,6 ccm N (14°, 738 mm)
$C_{10}H_7N_2O_2Cl$. Mol.-Gew. 222,5.

Berechnet:	Gefunden:
12,59% N.	12,36% N.

0,1501 g Sbst.: 16,0 ccm N (12°, 751 mm)
$C_{10}H_7N_2O_2Cl$. Mol.-Gew. 222,5.

Berechnet:	Gefunden:
12,59% N.	12,44% N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen:

0,1632 g Sbst.: 0,3184 g CO_2, 0,0476 g H_2O
$C_{10}H_7N_2O_2Cl$. Mol.-Gew. 222,5.

Berechnet:	Gefunden:
53,93 % C.	53,22 % C.
3,14 % H	3,26 % H.

0,1928 g Sbst.: 0,3772 g CO_2, 0,0610 g H_2O
$C_{10}H_7N_2O_2Cl$. Mol.-Gew. 222,5.

Berechnet:	Gefunden:
53,93 % C.	53,35 % C.
3,14 % H.	3,53 % H.

Halogenbestimmungen:

0,1955 g Sbst.: 0,1308 g Halogensilber
$C_{10}H_7N_2O_2Cl$. Mol.-Gew. 222,5.

Berechnet:	Gefunden:
15,96 % Cl.	16,54 % Cl.

0,1360 g Sbst.: 0,0916 g Halogensilber
$C_{10}H_7ClN_2O_2$. Mol.-Gew. 222,5.

Berechnet:	Gefunden:
15,96 % Cl.	16,66 % Cl.

Die Kohlenstoffbestimmungen waren etwas zu niedrig, die Chlorbestimmungen dagegen etwas zu hoch ausgefallen. Dies deutete darauf hin, daß das Produkt nicht ganz einheitlich und noch durch geringe Mengen der Bromverbindung verunreinigt war.

Wird das gefundene Halogensilber als Bromsilber angenommen und der Bromgehalt berechnet, wie es F. Volger getan, so ergibt sich für die von mir ausgeführten Bestimmungen 28,47% oder 28,66% Brom, während die Formel für das Nitro-ω-Brom-o-Toluchinolin etwa 29,9% erfordert.

Aus einer Halogenbestimmung allein ist somit in diesem Falle kein richtiger Schluß zu ziehen, ob man es mit einer Brom- oder Chlorverbindung zu tun hat. Erst eine Kohlenstoffbestimmung kann dies entscheiden, da, je nachdem Chlor oder Brom in dem Stoff enthalten, sich erhebliche Differenzen ergeben.

Aus den oben angeführten Tatsachen folgt nun mit Sicherheit, daß das von F. Volger[1] zuerst dargestellte und später von W. Müller[2] und W. Lang[3] in seinen Reaktionen und Umsetzungen näher untersuchte monohalogenierte o-Toluchinolin nicht das Brom- sondern der Hauptsache nach das entsprechende Chlorderivat ist.

Seine Entstehung aus dem primär gebildeten Bromprodukt kann auf folgende Weise erklärt werden:

Nach der von Volger, Müller und Lang angegebenen Darstellungsweise wird die durch Erhitzen des o-Toluchinolin-Hydrobromat-Bibromids im Ölbade auf 170° erhaltene feste Reaktionsmasse mit mehr oder weniger starker Salzsäure bei 60—70° aufgenommen. Hierbei wird das in der Seitenkette sitzende, leicht bewegliche Bromatom fast vollständig gegen Chlor ausgetauscht. Um zu beweisen, daß das nach den früheren Methoden gewonnene Produkt hauptsächlich die Chlorverbindung repräsentiert, wurde das nach der genauen Vorschrift von W. Lang[4] her-

[1] F. Volger, Inaug.-Dissert. Freiburg 1896.
[2] W. Müller, Inaug.-Dissert. Freiburg 1897.
[3] W. Lang, Inaug.-Dissert. Freiburg 1898.
[4] W. Lang, Inaug.-Dissert. Freiburg 1896.

gestellte Halogen-o-Toluchinolin analysiert. Es ergab sich, daß dieser Stoff tatsächlich fast aus reinem ω-Chlor-o-Toluchinolin besteht, dem nur sehr wenig der Bromverbindung beigemengt ist.

Analysen:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1790 g Sbst.: 0,4400 g CO_2, 0,0849 g H_2O
$C_{10}H_8NCl$. Mol.-Gew. 177,5.

Berechnet:	Gefunden:
67,60 % C.	67,04 % C.
4,51 % H.	5,20 % H.

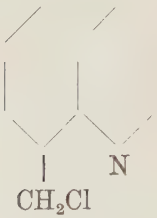
Halogenbestimmung:

0,1522 g Sbst.: 0,1308 g Hologensilber
$C_{10}H_8NCl$. Mol.-Gew.: 177,5.

Berechnet:	Gefunden:
20,00 % Cl.	21,20 % Cl.

Nimmt man das Halogensilber als Bromsilber an, so findet man 36,56 % Brom, während sich für das Brom-o-Toluchinolin 36,04 % berechnen. Die Halogenbestimmung allein gibt also auch in diesem Falle keinen sicheren Anhaltspunkt. Der Chlorgehalt ist etwas zu hoch, der Kohlenstoff etwas zu niedrig ausgefallen, was von dem geringen Bromgehalt der Verbindung herrührt. Dementsprechend zeigte auch das Halogensilber beim Erhitzen im Chlorstrom eine geringe Abnahme.

ω-Chlor-o-Toluchinolin.



Um diesen Stoff in ganz reinem Zustand und ganz frei von Brom zu erhalten, wurde das nach den Angaben von Lang gewonnene Produkt mit konzentrierter Salzsäure 1—2 Stunden lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt, damit ein vollständiger Austausch von Chlor gegen Brom stattfände. Die salzsaure Lösung wurde mit Wasser verdünnt und unter Eiskühlung alkalisch gemacht, wobei das zu fast weißen Flocken erstarrte Chlorprodukt sich nach kurzer Zeit fast vollständig ausschied. Es wurde abfiltriert und nach dem Trocknen auf einem Tonteller zur Entfernung anorganischer Verunreinigungen mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers scheidet sich das ω-Chlor-o-Toluchinolin in gelblich gefärbten Nadeln oder Prismen ab. Als gutes Kristallisationsmittel für diese Verbindung hat sich Petroläther erwiesen, in dem sie sich in der Wärme sehr gut löst. Sie wird daraus beim Verdunsten entweder in farblosen Nadeln oder in schönen, großen, glasglänzenden, tafelförmigen Kristallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 56° liegt. Die mit dem Stoff ausgeführte Analyse lieferte gut stimmende Zahlen. Das gebildete Chlorsilber zeigte nach dem Erhitzen im Chlorstrom keine Abnahme mehr.

Analysen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1514 g Sbst.: 0,3749 g CO_2, 0,0686 g H_2O

$C_{10}H_8NCl$. Mol.-Gew. 177,5.

Berechnet:	Gefunden:
67,60 % C.	67,53 % C.
4,51 % H.	5,06 % H.

Halogenbestimmung:

0,1490 g Sbst.: 0,1186 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
20,00 % Cl.	19,70 % Cl.

Nachdem durch die Untersuchung einwandfrei festgestellt worden war, daß durch Behandlung der Bromderivate des o-Toluchinolins mit starker Salzsäure in der Wärme ein Austausch von Brom gegen Chlor stattfindet, mußte es als wahrscheinlich gelten, daß auch das als Nebenprodukt bei der Darstellung des Brom-o-Toluchinolins gewonnene, von Howitz und W. Schwenk[1] näher untersuchte und als ω, β-Dibrom-o-Toluchinolin bezeichnete Derivat nicht die Dibromverbindung, sondern das β-Brom-ω-Chlor-o-Toluchinolin darstellt. Dies konnte auch durch die Analysen bestätigt werden.

---

[1] B. B. 38, 1280 (1905).

Analysen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1[illegible] g Sbst.; 0,[illegible] g CO_2; 0,[illegible] g H_2O.

$C_{10}H_{[illegible]}NCl_3$. Mol.-Gew. [illegible]

Berechnet:	Gefunden:
[illegible] % C	[illegible] % C
[illegible] % H	[illegible] % H

Halogenbestimmung.

[illegible] g Sbst.; [illegible] g Halogensilber.

Gewichtsverlust nach dem Glühen im Chlorstrom: 0,[illegible] g.

$C_{10}H_{[illegible]}NCl_3$. Mol.-Gew. [illegible]

Berechnet:	Gefunden:
[illegible] % Br	[illegible] % Br
[illegible] % Cl	[illegible] % Cl

Die Dibromverbindung würde nur [illegible] % Kohlenstoff, dagegen [illegible] % Brom verlangen.

Darstellung des α-Brom-o-Toluchinolins und des δ, α-Dibrom-o-Toluchinolins.

Um diese beiden bis jetzt noch nicht bekannten Verbindungen darzustellen, konnte man zunächst ganz nach der von Lang[1] gegebenen Vorschrift verfahren. Das bromwasserstoffsaure o-Toluchinolinbromid wurde ungefähr 2½ Stunden im Ölbade auf 170° erhitzt.

[1] Lang, Inaug.-Dissert. Freiburg 1898.

ω-Brom-o-Toluchinolin

läßt sich am besten aus Petroläther umkristallisieren und bildet aus diesem Lösungsmittel abgeschieden oft zentimerlange, glänzende, farblose Nadeln oder Prismen, die bei 84° schmelzen.

Analysen:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1909 g Sbst.: 0,3780 g CO_2, 0,0700 g H_2O

$C_{10}H_8NBr$. Mol.-Gew. 222.

Berechnet:	Gefunden:
54,04 % C.	54,01 % C.
3,61 % H.	4,10 % H.

Halogenbestimmung:

0,1739 g Sbst.: 0,1481 g Halogensilber

$C_{10}H_8NBr$. Mol.-Gew. 222.

Berechnet:	Gefunden:
36,04 % Br.	36,24 % Br.

Das Bromsilber wurde im Asbestrohr gewogen und der Gewichtsverlust nach dem Glühen im Chlorstrom festgestellt; er zeigte den erforderlichen Wert von 0,0348 g.

Bromwasserstoffsaures Salz des ω-Brom o-Toluchinolins.

Wird das ω-Brom-o-Toluchinolin in verdünnter Bromwasserstoffsäure in der Wärme gelöst und die Lösung stehen gelassen, so scheidet sich das bromwasserstoffsaure Salz bei schnellem Abkühlen in glänzenden Blättchen, bei langsamem Erkalten hingegen in langen, feinen, farblosen Nadeln aus, die sich gegen 250° schwärzen, aber bei 320° noch nicht geschmolzen sind. Beim Trocknen und Liegen an der Luft scheint das Salz leicht Bromwasserstoff abzugeben, weshalb die Brombestimmung etwas zu niedrig ausgefallen ist.

Analyse:

Halogenbestimmung:

0,1799 g Sbst.: 0,2171 g Bromsilber

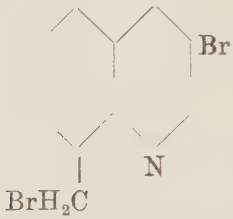
$C_{10}H_9NBr_2$. Mol.-Gew. 403.

Berechnet:	Gefunden:
52,80 % Br.	51,35 % Br.

Die Ausbeuten an ω-Brom-o-Toluchinolin betragen bei obigem Verfahren etwa 60—65 % des angewendeten Toluchinolins, entsprechend 40 % der Theorie.

Die Umsetzung des Bromprodukts in die entsprechende Chlorverbindung geht relativ leicht vor sich. Es genügt schon, das Brom-o-Toluchinolin mit einem Überschuß von verdünnter, etwa 8%iger Salzsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade bei 70° zu erwärmen, um einen vollständigen Austausch von Brom gegen Chlor zu erzielen. Ja bei längerem Stehen der Bromverbindung mit etwas stärkerer Salzsäure wird Brom gegen Chlor schon in der Kälte ausgetauscht.

ω, β-Dibrom-o-Toluchinolin



wird als Rohprodukt gewonnen, wenn man die schwefelsaure Lösung der durch Erhitzen des bromwasserstoffsauren o-Toluchinolin-Bibromids erhaltenen Reaktionsmasse in das fünf- bis zehnfache Volumen Wasser einträgt. Der Stoff scheidet sich in mehr oder weniger dunkel gefärbten Flocken ab. Nach dem Abfiltrieren wird er am besten durch Lösen in Alkohol und wiederholtes Kochen mit Tierkohle gereinigt.

Das ω, β-Dibrom-o-Toluchinolin scheidet sich aus der alkoholischen Flüssigkeit beim Erkalten in glänzenden, farblosen Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 145° liegt.

Analysen:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1712 g Sbst.: 0,2515 g CO_2, 0,0446 g H_2O

$C_{10}H_7NBr_2$. Mol.-Gew. 301.

Berechnet:	Gefunden:
39,87 % C.	40,06 % C.
2,33 % H.	2,91 % H.

Halogenbestimmung:

0,1487 g Sbst.: 0,1865 g Halogensilber

$C_{10}H_7NBr_2$. Mol.-Gew. 301.

Berechnet:	Gefunden:
53,12 % Br.	53,37 % Br.

Nitrierung des ω-Brom-o-Toluchinolins.

Das ω-Brom-o-Toluchinolin läßt sich ebenso wie die entsprechende Chlorverbindung sehr leicht nitrieren.

Man trägt das Bromprodukt (ein Teil) in eine gut mit Eis gekühlte Mischung von fünf Teilen konzentrierter Schwefelsäure und fünf Teilen rauchender Salpetersäure (1,52) allmählich unter ständigem Umrühren ein, läßt noch einige Zeit stehen und gießt dann die flüssige Reaktionsmasse unter Umrühren in das 10—15fache Volumen Wasser. Die gebildete Nitroverbindung scheidet sich nach kurzer Zeit als dichter, gelber Niederschlag ab, der nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und gut ausgewaschen wird. Aus dem Filtrat kann durch Neutralisieren mit Natronlauge oder Ammoniak noch eine weitere Menge Nitroprodukt gewonnen werden, das aber einen geringeren Grad von Reinheit hat.

Das Nitro-ω-Brom-o-Toluchinolin löst sich leicht in heißem Alkohol und kristallisiert daraus beim Erkalten in hellgelben Nadeln oder Prismen, deren Schmelzpunkt bei 116° liegt. Daß die Nitrogruppe, wie zu erwarten, in p-Stellung zum halogenisierten Methylrest, also in die ana-Stellung des Chinolins, getreten ist, soll später bewiesen werden.

ana-Nitro-ω-Brom-o-Toluchinolin.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,1380 g Sbst.: 13 ccm N (21°, 737 mm)
$C_{10}H_7N_2O_2Br$. Mol.-Gew. 267.

Berechnet:	Gefunden:
10,49 % N.	10,34 % N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1857 g Sbst.: 0,3046 g CO_2, 0,0409 g H_2O
$C_{10}H_7N_2O_2Br$. Mol.-Gew. 267.

Berechnet:	Gefunden:
44,95 % C.	44,73 % C.
2,62 % H.	2,48 % H.

Halogenbestimmung:

0,1845 g Sbst.: 0,1307 g Halogensilber
0,1514 g „ 0,1079 g „
$C_{10}H_7N_2O_2Br$. Mol.-Gew. 267.

Berechnet:	Gefunden:
29,96 % Br.	30,16 % Br.
	30,33 % Br.

Umsetzung des Nitro-ω-Chlormethylchinolins mit den Kaliumsalzen organischer Säuren.

Durch Einwirkung von Nitro-o-Chlormethylchinolin auf die Alkalisalze von organischen Säuren müssen die entsprechenden Ester des Nitro-o-Chinobenzylalkohols erhalten werden.

Die Umsetzung wurde sowohl mit benzoesaurem als auch mit essigsaurem Kalium ausgeführt.

Benzoesäureester des Nitro-o-chinobenzylalkohols.

Benzoesaures Kalium wurde im Überschuss in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, zu einer alkoholischen Lösung von ana-Nitro ω-Chlor-o-Toluchinolin hinzugesetzt und das Gemisch zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die heiße Lösung wurde in kaltes Wasser gegossen. Nach längerem Stehen schied sich der Benzoesäureester als feste, kristallinische Masse aus, die abgesaugt wurde. Das Produkt wurde zu Reinigung in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim

Erkalten der Benzoesäureester des Nitro-o-Chinobenzylalkohols in langen, schönen Nadeln aus. Diese glänzen stark, sind schwach gelb und sehr spröde; ihr Schmelzpunkt liegt bei 126°.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,1426 g Sbst.: 11,9 ccm N (27°, 740 mm)
$C_{17}H_{12}N_2O_4$. Mol.-Gew. 308.

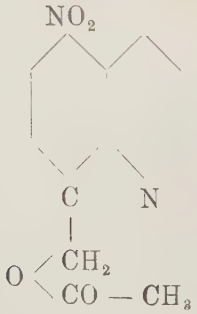
Berechnet:	Gefunden:
9,06 % N.	8,91 % N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1511 g Sbst.: 0,3676 g CO_2, 0,0538 g H_2O
$C_{17}H_{12}N_2O_4$. Mol.-Gew. 308.

Berechnet:	Gefunden:
66,23 % C.	66,35 % C.
3,90 % H.	3,98 % H.

Essigsäureester des Nitro-o-chinobenzylalkohols.



Eine alkoholische Lösung von ana-Nitro-ω-Chlor-o-Toluchinolin wurde mit überschüssigem Kaliumacetat zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Dampfbade erhitzt. Die heiße Lösung wurde in Wasser gegossen, worauf sich der Essigsäureester nach kurzer Zeit abschied. Er wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert.

Der Essigsäureester des Nitro-o-chinobenzylalkohols bildet kleine, gelbliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 91—92° liegt.

Analyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1679 g Sbst.: 0,3602 g CO_2, 0,070 g H_2O

$C_{12}H_{10}N_2O_4$. Mol.-Gew. 246.

Berechnet:	Gefunden:
58,54 % C.	58,51 % C.
4,06 % H.	4,66 % H.

ana-Nitro-ω-Jod-o-Toluchinolin.

Howitz[1] erhielt durch Umsetzung von ω-Chlor-o-Toluchinolin mit Jodmethyl im Bombenrohr bei 80°

[1] B. Br. 38, 1280 (1905).

eine quantitative Ausbeute von Jod-o-Toluchinolin. Ich versuchte daher zur Gewinnung des Nitro-Jod-o-Toluchinolins denselben Weg einzuschlagen.

2 g ana-Nitro-ω-Chlor-o-Toluchinolin wurden mit der molekularen Menge Jodmethyl im Bombenrohr zunächst 1—2 Stunden auf 80—100° erhitzt. Da der Versuch resultatlos verlief, indem größtenteils unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde, erhitzte ich das Gemisch auf höhere Temperaturen, ohne jedoch zum Ziele zu gelangen.

Verhältnismäßig leicht gelang aber der Austausch von Chlor gegen Jod im Nitro-ω-Chlor-o-Toluchinolin durch Kochen mit Jodkalium in alkoholischer Lösung.

Zur Darstellung des ana-Nitro-ω-Jod-o-Toluchinolins wurde das Chlorprodukt in heißem Alkohol gelöst und das 1½fache der theoretisch erforderlichen Menge Jodkalium in nur wenig Wasser gelöst hinzugegeben. Ein Teil der Chlorverbindung scheidet sich auf Zusatz der wäßrigen Jodkaliumlösung meist wieder aus, kann aber durch Hinzufügen von Alkohol leicht wieder in Lösung gebracht werden. Das Gemisch wird 2—3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Dampfbade erhitzt, bis sich eine beträchtliche Menge Chlorkalium abgeschieden hat. Von diesem wird noch heiß abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung das gebildete Jodprodukt in schönen, dunkelgelb bis bräunlich gefärbten Nadeln aus, die abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen werden. Der so erhaltene Stoff ist nahezu rein. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol wird er in hellgelben Nadeln gewonnen, die sich durch Lichteinwirkung dunkel färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 142°. Die Ausbeute beträgt 50—60% der Theorie.

Analyse:

Jodbestimmung:

0,2048 g Sbst.: 0,1512 g AgJ.

$C_{10}H_7N_2O_2J$. Mol.-Gew. 313.

Berechnet:	Gefunden:
40,40 % J.	39,91 % J.

Das Nitro-ω-Brom-o-Toluchinolin setzt sich mit Jodkalium in alkoholischer Lösung viel schwerer und unvollständiger um, was wohl in der leichteren Löslichkeit des Bromkaliums in wässerigem Alkohol seinen Grund hat. Zur Darstellung des Jodprodukts ist daher nur die Chlorverbindung geeignet.

Versuch zur Darstellung des ana-Nitro-o-Chinolinaldehyds.

o-Chinolinaldehyd wurde zuerst von Joh. Howitz[1] dargestellt und zwar in der Weise, daß das ω-Jod-o-Toluchinolin mit Salpetersäure oxydiert und das entstandene salpetersaure Salz des Aldehyds mit Natronlauge zerlegt wurde.

Um zum ana-Nitro-o-Chinolinaldehyd zu gelangen, sollte analog verfahren werden.

ana-Nitro-ω-Jod-o-Toluchinolin wurde mit einer Mischung gleicher Volumenteile Salpetersäure (1,4) und Wasser solange gekocht, bis die Entwicklung von Joddämpfen aufgehört hatte und die Flüssigkeit hell geworden war. Nach dem Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit viel Wasser scheidet sich häufig eine gelbliche Verunreinigung aus, die abfiltriert wird.

[1] B. B. 35, 1273 (1902).

Aus dem Filtrat fiel beim Neutralisieren mit Natronlauge oder Ammoniak unter guter Eiskühlung ein voluminöser, mikrokristallinischer Niederschlag aus, der sich bei längerem Stehen zusammenballte und dann abgesaugt und ausgewaschen wurde. Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich hingegen leicht in kochendem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten in aus feinen Nädelchen bestehenden Flocken abscheidet, die sich beim Trocknen an der Luft zu einem Filz zusammenpressen und durch die Einwirkung des Lichtes dunkler färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 146—147°.

Der Stoff ist ziemlich reaktionsfähig. Da er ammoniakalische Silberlösung zum Silberspiegel unter Bildung der betreffenden Carbonsäure reduzierte, fernerhin mit salzsaurem Hydrazin und salzsaurem Semicarbazid, wenn auch schwierig. Kondensationsprodukte lieferte, war ich zuerst der Meinung, den Nitroaldehyd in Händen zu haben.

Daß der erhaltene Stoff jedoch nicht der ana-Nitro-o-Chinolinaldehyd, sondern der Nitro-o-Chinobenzylalkohol ist, hat sich im weiteren Verlauf meiner Arbeit gezeigt.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,2024 g Sbst.: 26 ccm N (27°, 742 mm)

$C_{10}H_8N_2O_3$. Mol.-Gew. 204.

Berechnet:	Gefunden:
13,72% N.	13,84% N.

Für den Nitroaldehyd berechnet sich: 13,86% N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1504 g Sbst.: 0,3242 g CO_2, 0,0481 g H_2O

$C_{10}H_8N_2O_3$. Mol.-Gew. 202.

Berechnet:	Gefunden:
58,82 % C.	58,80 % C.
3,92 % H.	3,56 % H.

Für den Nitroaldehyd berechnet sich:

59,40 % C. 2,97 % H.

Versuche zur Verseifung des ana-Nitro-ω-Brom-o-Toluchinolins.

Durch Verseifung des ana-Nitro-ω-Brom- oder Chlor-Toluchinolins mußte ebenfalls des Nitro-o-Chinobenzylalkohol erhalten werden, und durch Vergleich dieses so gewonnenen Produkts mit dem obigen konnte ich die Identität der beiden Verbindungen feststellen.

Zunächst wurde versucht, die Verseifung mit der theoretisch erforderlichen Menge Ätzkali in alkoholischer Lösung zur Ausführung zu bringen. Dies gelang jedoch nicht, da schon bei gelindem Erwärmen die Nitrogruppe angegriffen wurde. Die Lösung färbte sich zuerst rot, schließlich braun bis schwarz, und es trat bald völlige Verharzung ein.

Da auch mit wässerigem kohlensauren Kalium kein besseres Resultat zu erzielen war, so versuchte ich die Verseifung des ana-Nitro-ω-Chlor-o-Toluchinolins mit kohlensaurem Kalk. Das Nitroprodukt wurde mit einem Überschuß von Schlemmkreide und soviel Wasser, daß das Gemisch einen dünnen Brei bildete, 2½ Stunden am Rückflußkühler im Ölbade auf 120° erhitzt. Hierauf wurde abfiltriert und der Rückstand

noch einigemale mit Wasser ausgekocht. Nach kurzer Zeit schieden sich aus den wässerigen Lösungen weiße, aus feinen Nädelchen bestehende Flocken ab, die abfiltriert und auf einem Tonteller getrocknet wurden. Die so erhaltene Verbindung gleicht in ihren Eigenschaften vollständig dem aus ω-Jod-o-Toluchinolin durch Kochen mit Salpetersäure gewonnenen Produkt. Der Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 146—147°. Die ausgeführte Analyse lieferte gutstimmende Werte für den Nitro-o-Chinobenzylalkohol.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1464 g Sbst.: 17,5 ccm N (20°, 751 mm)
$C_{10}H_8N_2O_3$. Mol.-Gew. 204.

Berechnet:	Gefunden:
13,72% N.	13,51% N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1400 g Sbst.: 0,3006 g CO_2. 0,0520 g H_2O
$C_{10}H_8N_2O_3$. Mol.-Gew. 204.

Berechnet:	Gefunden:
58,82% C.	58,50% C.
3,92% H.	4,12% H.

Man hätte nun glauben können, daß bei der Verseifung des Nitro-o-Chinobenzylchlorids mit kohlensaurem Kalk der primär entstandene Alkohol sich durch den Sauerstoff der Luft oxydiert hätte und aus diesem Grunde derselbe Stoff vom Schmelz-

punkt 146°, den ich aus dem Nitro-Chinobenzyljodid mittels Salpetersäure gewonnen und den ich zuerst für den Aldehyd hielt, entstanden wäre. Ich nahm deshalb die oben beschriebene Verseifung mit kohlensaurem Kalk nochmals vor mit der Abänderung, daß ich vor Beginn des Versuches die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure verdrängte und während der ganzen Dauer des Erhitzens Kohlensäure durchleitete. Aber trotzdem erhielt ich genau denselben Stoff, wie vorher, und es konnte nun keinem Zweifel mehr unterliegen, daß die nach den beiden verschiedenen Methoden gewonnenen und als identisch befundenen Produkte den Nitro-o-Chinobenzylalkohol und nicht den gewünschten Aldehyd darstellen.

Die beiden Verbindungen zeigen die gleichen Reaktionen und sind von mir als Alkohol definitiv nachgewiesen worden. Beim Benzoylieren nach der Methode von Schotten-Baumann konnte ich aus beiden Verbindungen denselben Benzoylester vom Schmelzpunkt 126—127° darstellen, den ich durch Umsetzung des Nitro-Chlormethylchinolins mit benzoesaurem Kalium erhielt und weiter oben beschrieben habe.

Beide Verbindungen liefern beim Kochen mit reinem Essigsäureanhydrid den Essigsäureester des Nitro-Chinobenzylalkohols, der sich vollständig mit dem bei 92° schmelzenden, durch Umsetzung des Chlorids mit Kaliumacetat gewonnenen Ester identisch erwies.

Erhitzt man den Nitro-Chinobenzylalkohol, gleichgültig auf welchem Wege die Verbindung gewonnen, mit konzentriertem Bromwasserstoff, so erhält man fast quantitativ daraus das Nitro-o-Chinobenzylbromid vom bekannten Schmelzpunkt 116—117°.

Merkwürdig ist ja für den Nitro-Chinobenzylalkohol die Eigenschaft, ammoniakalische Silberlösung

zu reduzieren und gewisse Kondensationsprodukte zu bilden.

Kocht man den Nitro-Chinobenzylalkohol mit salzsaurem Hydrazin in wässerigalkoholischer Lösung, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber, mikrokristallinischer Niederschlag ab, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, sich jedoch aus heißem Nitrobenzol umkristallisieren läßt. Die Verbindung stellt zweifellos das Azin des Nitro-o-Chinolinaldehyds dar, und ihre Entstehung ist nur so zu erklären, daß Phenylhydrazin oxydierend gewirkt hat ähnlich wie dies beim Zucker der Fall ist. Das Azin schmilzt bei 300° noch nicht.

Auch mit salzsaurem Semicarbazid erhält man ein Kondensationsprodukt, das ebenfalls aus Nitrobenzol umkristallisiert werden kann, und dessen Schmelzpunkt bei 265° liegt.

Gegen konzentrierte Salpetersäure ist der Nitro-o-Chinobenzylalkohol äußerst beständig; selbst beim Kochen mit rauchender Salpetersäure (1,52) wird er nicht verändert.

Versuch zur Nitrierung des o-Chinobenzylalkohols.

Es war zu erwarten, daß der Nitro-o-Chinobenzylalkohol auch noch auf einem dritten Wege, nämlich durch direkte Nitrierung des seinerzeit von W. Lang[1] dargestellten Chinobenzylalkohols zu erhalten sein müsse, weshalb ich auch in dieser Beziehung einen Versuch unternahm:

Das nach der Vorschrift von Lang aus dem ω-Chlor-o-Toluchinolin durch Kochen mit alkoholischem Kali erhaltene Produkt, welches nach seiner Angabe

[1] W. Lang, Inaug.-Diss. Freiburg 1898.

den Chinobenzylalkohol darstellt, wurde unter guter Eiskühlung langsam in ein Gemisch von gleichen Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (1,52) eingetragen.

Nach längerem Stehen goß ich die Flüssigkeit in das 10—15fache Volumen Eiswasser.

Nachdem das Filtrat bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt war, schied sich ein voluminöser Niederschlag aus, der nach längerem Stehen abfiltriert, gut ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet wurde.

Der Stoff löst sich leicht in heißem Alkohol, ist dagegen in Wasser nur sehr wenig löslich; er kristallisiert beim Erkalten aus der alkoholischen Lösung in schönen, gelben Nadeln oder Prismen, deren Schmelzpunkt bei 79—80° liegt.

Da dieses so erhaltene Produkt von dem nach den anderen Methoden gewonnenen Nitro-Chinobenzylalkohol im Schmelzpunkte und in den Eigenschaften verschieden war, so mußte man annehmen, daß eine isomere Nitroverbindung entstanden sei, in der die Nitrogruppe nicht die ana-, sondern eine andere Stellung des Chinolinrings eingenommen habe.

Die von dieser Verbindung wiederholt ausgeführte Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung lieferte auffallenderweise aber nicht die vom Nitro-o-Chinobenzylalkohol geforderten Werte, sondern ergab einen zu niedrigen Stickstoff- und zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Ich vermutete zunächst, daß diese Differenz in den Analysenergebnissen von einer Verunreinigung des Produktes durch Chinolinaldehyd herrühren könne. Denn beim Eintragen des Chinobenzylalkohols in das Nitrierungsgemisch war es leicht denkbar, daß ein geringer Teil des Alkohols sich zum Aldehyd oxydierte. Und da Chinolinaldehyd stickstoffärmer und kohlen-

stoffreicher als der Nitro-Chinobenzylalkohol ist, so hätten sich durch eine solche Beimengung die abweichenden Analysenzahlen wohl erklären lassen.

Um den etwa gebildeten Chinolinaldehyd von dem Nitroprodukt zu trennen, versuchte ich die Destillation mit Wasserdampf, wobei der Aldehyd übergehen mußte. Allein sowohl der mit Wasserdampf übergehende als auch der im Kolben zurückbleibende Teil zeigten sich als völlig identisch und hatten noch den gleichen Schmelzpunkt von 79—80°; auch konnte kein Chinolinaldehyd mittels der Azinreaktion nachgewiesen werden.

Vielmehr erwies sich das durch Nitrierung des sogenannten Chinobenzylalkohols erhaltene Produkt als völlig einheitlich, und man mußte annehmen, daß es eben nicht der einfache Alkohol, sondern ein Derivat desselben sein müsse. Nach Schotten-Baumann konnte auch kein Benzoylderivat erhalten werden, was die Abwesenheit einer Hydroxylgruppe beweist.

Nachdem ich verschiedene Möglichkeiten in Betracht gezogen, zeigte es sich, daß die Analysenzahlen am besten mit dem Äthyläther des Nitro-o-Chinobenzylalkohols in Einklang zu bringen waren.

Nitroäthyläther des o-Chinobenzylalkohols.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1464 g Sbst : 15,5 ccm N (14°, 751 mm)

$C_{12}H_{12}N_2O_3$. Mol.-Gew. 232.

Berechnet:	Gefunden:
12,07 % N.	12,24 % N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1570 g Sbst.: 0,3591 g CO_2, 0,0641 g H_2O

$C_{12}H_{12}N_2O_3$. Mol.-Gew. 232.

Berechnet:	Gefunden:
62,06 % C.	62,38 % C.
5,17 % H.	4,56 % H.

Aus diesem Ergebnis mußte der Schluß gezogen werden, daß Lang nicht den o-Chinobenzylalkohol, sondern dessen Äthyläther in Händen hatte; seine Entstehung aus dem ω-Brom-o-Toluchinolin mittels Ätzkali in alkoholischer Lösung ist leicht zu erklären. Das alkoholische Kali hatte in der Hauptsache wie Kaliumalkoholat gewirkt.

Der Äthyläther des o-Chinobenzylalkohols wurde zuerst von W. Müller[1] durch Umsetzung des Bromprodukts mit Natriumalkoholat dargestellt. Die von Müller erhaltene Verbindung schmilzt bei 29° und ist identisch mit dem von Lang dargestellten, fälschlich als o-Chinobenzylalkohol bezeichneten Stoff, für den Lang einen Schmelzpunkt von 30° angibt. Daß dem so ist, konnte auch noch dadurch bewiesen

[1] W. Müller, Inaug.-Diss. Freiburg 1897.

werden, daß der nach der Angabe Müllers dargestellte Äthyläther des o-Chinobenzylalkohols beim Nitrieren mit Salpeter-Schwefelsäure dasselbe Produkt liefert, das ich aus dem von Lang als Chinobenzylalkohohl beschriebenen Stoffe erhielt.

Die Nitrierung des Äthyläthers wurde unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben, ausgeführt, und ich bekam wieder die aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 79—80° kristallisierende Nitroverbindung.

Äthyläther des Nitro-o-Chinobenzylalkohols.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,173 g Sbst.: 18,8 ccm N (16°, 751 mm)

$C_{12}H_{12}N_2O_3$. Mol.-Gew. 232.

Berechnet:	Gefunden:
12,07% N.	12,45% N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1358 g Sbst.: 0,3067 g CO_2, 0,0636 g H_2O

$C_{12}H_{12}N_2O_3$. Nol.-Gew. 232.

Berechnet:	Gefunden:
62,06% C	61,59% C
5,17% H	5,24% H.

Nach dem Verfahren von Lang[1] wurde die Verseifung des o-Chinobenzylchlorids mit alkoholischem

[1] W. Lang, Inaug.-Diss. Freiburg 1898.

Kali nochmals vorgenommen und der nach der Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf und Umkristallisieren aus Alkohol resultierende Stoff vom Schmelzkunkt 30° analysiert.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1492 g Sbst.: 9,4 ccm N (13°, 755 mm)
$C_{12}H_{13}NO$. Mol.-Gew. 187.

Berechnet:	Gefunden:
7,48% N.	7,36% N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1509 g Sbst.: 0,4260 g CO_2, 0,0965 g H_2O
$C_{12}H_{13}NO$. Mol.-Gew. 187.

Berechnet:	Gefunden:
77,01% C.	77,00% C.
6,95% H.	7,19% H.

Im Anschluß an diese Versuche habe ich auch den von Lang früher dargestellten Methyläther des o-Chinobenzylalkohols der Nitrierung unterworfen. Er wurde in derselben Weise nitriert wie der Äthyläther.

Der Methyläther des Nitro-o-Chinobenzylalkohols kristallisiert aus Alkohol in kleinen weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 114° liegt. Es zeigt sich hier, wie in so manchen anderen Fällen, wieder die Erscheinung, daß der Methyläther einen höheren Schmelzpunkt besitzt wie das entsprechende Äthylderivat.

Methyläther des Nitro-o-Chinobenzylalkohols.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1340 g Sbst.: 19,4 ccm N (17°, 751 mm)

$C_{11}H_{10}N_2O_3$. Mol.-Gew. 218.

Berechnet:	Gefunden:
12,85 % N.	12,68 % N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1055 g Sbst.: 0,2352 g CO_2, 0,0474 g H_2O

$C_{11}H_{10}N_2O_3$. Mol.-Gew. 218.

Berechnet:	Gefunden:
60,55 % C.	60,80 % C.
4,60 % H.	5,02 % H.

Platinsalz des Methyläthers des Nitro-o-Chinobenzylalkohols.

Um das Platindoppelsalz zu erhalten, wurde der Methyläther des Nitro-o-Chinobenzylalkohols in Salzsäure gelöst und hierzu Platinchlorwasserstoffsäure gesetzt.

Der entstandene hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert und gut ausgewaschen.

Aus Alkohol umkristallisiert, bildet das Platindoppelsalz kleine gelbe Nadeln, welche kein Kristallwasser enthalten.

Analyse:

Platinbestimmung:

0,2899 g Sbst.: 0,0740 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
25,78 % Pt.	25,53 % Pt.

Oxydation des Nitro-o-Chinobenzylalkohols zur ana-Nitro-o-Chinolincarbonsäure.

Um den Nitro-o-Chinobenzylalkohol in die Nitro-Chinolincarbonsäure überzuführen, wurde ersterer in verdünnter Schwefelsäure gelöst und solange wässerige Chromsäurelösung unter Erwärmung zugegeben, als noch Reduktion der Chromsäure eintrat.

Die Lösung wurde dann mit verdünnter Barythydratlösung bis zur neutralen Reaktion versetzt, um die freie Schwefelsäure und die überschüssige Chromsäure, sowie das gebildete Chromoxyd zu fällen. Das Filtrat, das nunmehr das Barytsalz der Säure in Lösung hält, wird solange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis man weder auf Schwefelsäure noch auf Barium eine Reaktion erhält. Die beim Abkühlen des Filtrats in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln auskristallisierende Säure zeigt nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 212°.

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in kochendem Wasser, noch besser in Alkohol, löst sie sich ziemlich gut. Sie kann aus dem Barytsalz auch durch vorsichtige Zersetzung mit verdünnter Salzsäure in weißen Flocken abgeschieden werden, doch ist ein Überschuß an Salzsäure zu vermeiden, da sie sich merklich darin löst.

Analyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1534 g Sbst.: 0,3111 g CO_2, 0,0438 g H_2O

$C_{10}H_6N_2O_4$. Mol.-Gew. 218.

Berechnet:	Gefunden:
55,05 % C.	55,31 % C.
2,75 % H.	3,19 % H.

Bariumsalz der ana-Nitro-o-Chinolincarbonsäure.

Zur Charakterisierung der Säure wurde durch Neutralisation mit chemisch reinem Barythydrat das Bariumsalz hergestellt, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist und daraus in feinen weißen Nadeln kristallisiert.

Es enthält 3½ Moleküle Kristallwasser.

Analyse:

Kristallwasserbestimmung:

0,1397 g Sbst.: 0,0142 g H_2O

0,1946 g Sbst.: 0,0201 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
9,93 % H_2O.	10,17 % H_2O.
	10,33 % H_2O.

Bariumbestimmung:

0,1255 g Sbst.: 0,0510 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
24,04 % Ba.	23,93 % Ba.

Stellungsnachweis der Nitrogruppe im Nitro-Chinobenzylalkohol.

Wie Noelting und Trautmann[1] gezeigt haben, entsteht beim Nitrieren des o-Methylchinolins das in ana-Stellung substituierte Produkt: das ana-Nitro-o-Methylchinolin.

Die Stellung der Nitrogruppe ist durch Überführung des allo-meta-nitro-ortho-Toluidins in das betreffende Chinolin von ihnen nachgewiesen worden. Sie erhielten dabei das ana-nitro-o-Methylchinolin, welches sich mit dem durch Nitrieren von o-Methylchinolin gewonnenen Produkt identisch erwies.

Wenn es mir nun gelang, durch Oxydation dieses von Noelting und Trautmann dargestellten ana-Nitro-o-Toluchinolins mit Chromsäure die nämliche Säure zu erhalten wie aus dem Nitrochinobenzylalkohol, so war damit der direkte Beweis für die ana-Stellung der Nitrogruppe im Nitro-Chinobenzylalkohol und den Nitrohalogen-o-Toluchinolinen geliefert.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir nach der Vorschrift von Noelting und Trautmann das Nitro-o-Toluchinolin her.

Durch Oxydation dieses Stoffes in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure, die genau, wie oben beim Nitro-Chinobenzylalkohol beschrieben, ausgeführt wurde, konnte ich in der Tat die nämliche Nitrochinolincarbonsäure erhalten. Sie fiel nach dem Ansäuern der Barytsalzlösung mit verdünnter Salzsäure in gelblichweißen Flocken aus, die aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. So erhielt ich gelblichweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 212°.

---

[1] B. Br. 23, p. 3673 (1890).

Auch durch Oxydation des Nitro-o-Chinobenzyl-äthyläthers nach dem gleichen Verfahren konnte ich dieselbe Säure mit den gleichen Eigenschaften und demselben Schmelzpunkt von 212° erhalten, woraus folgt, daß auch beim Nitrieren des ω-Äthoxy-o-Methylchinolins die ana-Nitroverbindung entsteht.

Zusammenfassung.

1. Das von Volger zuerst erhaltene und als Brom-o-Toluchinolin beschriebene Produkt ist nicht die Bromverbindung, sondern das entsprechende Chlorderivat.

2. Das von mir neu dargestellte ω-Brom-o-Toluchinolin tauscht mit wässeriger Salzsäure sehr leicht Brom gegen Chlor aus.

3. Sowohl ω-Chlor- als auch ω-Brom-o-Toluchinolin lassen sich sehr leicht nitrieren und liefern die entsprechenden ana-Nitroderivate.

4. Durch Umsetzung des Nitro-Chlor-o-Methylchinolins mit den Salzen organischer Säuren erhält man die betreffenden Ester des Nitro-o-Chinobenzylalkohols; durch Umzetzung mit Jodkalium in alkoholischer Lösung entsteht das Nitro-Chinobenzyljodid.

5. Nitro-Chinobenzyljodid liefert beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure unter Jodabscheidung nicht, wie zu erwarten war, den Nitro-o-Chinolinaldehyd, sondern den gegen Salpetersäure scheinbar sehr beständigen Nitro-Chinobenzylalkohol.

6. Derselbe Nitro-o-Chinobenzylalkohol kann auch durch Verseifen des Nitro-o-Chinobenzylchlorids mit Schlemmkreide und Wasser gewonnen werden.

7. Der von W. Lang durch Verseifen des ω-Chlor-o-Toluchinolins mit alkolischem Kali erhaltene und als Alkohol beschriebene Stoff ist nicht der Chinobenzylalkohol, sondern dessen Äthyläther.

8. Der Chinobenzyläthyläther läßt sich ebenfalls sehr leicht nitrieren und liefert die ana-Nitroverbindung.

9. Durch Oxydation des Nitro-o-Chinobenzylalkohols und dessen Äthyläthers mit Chromsäure entsteht die ana-Nitro-Chinolin-o-Carbonsäure vom Schmelzpunkt 212°.

10. Da man durch Oxydation des von Noelting und Trautmann dargestellten und als ana-Derivat definierten Nitro-o-Toluchinolins mit Chromsäure genau dieselbe Nitro-Chinolincarbonsäure vom Schmelzpunkt 212° erhält, so ist damit einwandfrei die ana-Stellung der Nitrogruppe in den Nitrohalogen-o-Toluchinolinen, sowie im Nitro-o-Chinobenzylalkohol und dessen Äthyläther bewiesen.

Vorstehende Untersuchungen wurden im chemischen Universitäts-Laboratorium (Abteilung der philosophischen Fakultät) zu Freiburg i. B. ausgeführt.

Herrn Dr. Nowitz, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke und der mich jederzeit freundlichst mit Rat und Hilfe unterstützte, spreche ich auch an der dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus. Zugleich sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor L. Gattermann, für die gütige Förderung meiner Arbeit und das stets bewiesene Wohlwollen bestens zu danken.